

(19) **FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY**

(12) **Patent Disclosure**
(10) **DE 40 20 316 A1**

(51) Int. Cl.⁶;
C01 D 183/04
C 09 D 163/00

(21) **File No.: P 40 20 316.6**

(22) **Application Date: 6/26/90**

COPY

**GERMAN
PATENT OFFICE**

(43) **Disclosure Date: 1/9/92**

(71) Applicant(s) :

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung eV. 8000 Munich, DE
(Fraunhofer Society for the Advancement of
Applied Research, Inc.)

(70) Legal Representative(s):

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 Munich;
Gudel, D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing.,
6000 Frankfurt; Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Patent Attorneys, 8000 Munich

(72) Inventor(s) :

Arpac, Ertugrul, 8700 Würzburg,
DE; Glaubitt, Walther, 8707 Veits-
höchheim, DE; Naß, Rüdiger,
8705 Zellingen, DE

Patent application in accordance with § 44 PatG has been filed

(54) Process for the production of a flexible and abrasion-resistant coating and clear lacquer
for use in this process

(57) A hydrolyzable silane-based lacquer is described which after curing results in highly abrasion-resistant and flexible coatings and is obtainable in that one converts one or more hydrolyzable silicon compounds, which exhibit an epoxy ring, with water in a specific quantity range. The curing occurs preferably thermally after addition of a tertiary amine, in particular of an N-alkylimidazole, as polymerization initiator for the epoxy groups. Particularly advantageous results are obtained when a cyclical carboxylic acid anhydride is used in addition to the tertiary amine.

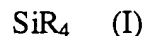
Description

The present invention relates to a process for the production of a flexible and abrasion-resistant coating and clear lacquer for use in this process as well as to the production of such a lacquer.

In comparison to purely organic coating systems, lacquer formulations containing silane, which were produced through conversion of hydrolyzable silicon compound with water or water-splitting media, exhibit distinctly better abrasion behavior and higher scratch proofness. They are, however, as a rule brittle and are inclined to stress cracks, for which reason only rigid molded solids can be scratch-proofed with them. Up to the present no lacquers are available for flexible substrates which combine in themselves the good abrasion properties of lacquer formulations containing silane and a high flexibility in the dried and/or cured state.

The task, therefore, of the present invention lay in making available a hydrolyzable silane-based lacquer which results in a coating with good abrasive behavior and high flexibility and, consequently, is suited for the coating not only of rigid bodies but also for coating mobile substrates, like films for example.

The task was solved in accordance with the invention through a process for the production of a hydrolyzable silane-based lacquer which is characterized in that one or more hydrolyzable compounds of the general formula(I)



in which the R residues, which can be identical or different, are selected from hydrolyzable (i.e., water-splittable) groups, hydroxy groups and non-hydrolyzable (i.e., nonwater-splittable) groups, in which at least some of the nonhydrolyzable groups present exhibit an epoxy ring and the molar ratio of hydrolyzable groups present to epoxy groups is 6 : 1 to 0.5 : 1; and/or corresponding oligomers formed through hydrolytic condensation are converted with water at a maximum temperature of 50°C, preferably 0 to 30°C and, in particular, room temperature, in which case a molar ratio of water to hydrolyzable groups present of 1 : 1 to 0.4 : 1 is selected.

The subject matter of the invention is also the lacquer which can be produced in accordance with the process and the use of same for the coating of substrates.

The hydrolyzable groups R in the above general formula(I) are preferably selected from halogen (F, Cl, Br and I, in particular Cl and Br), alkoxy (in particular (C₁₋₄-alkoxy, such as, for example, methoxy, ethoxy, n-propoxy, i-propoxy and butoxy), aryloxy (in particular C₆₋₁₀-aryloxy, for example phenoxy), acyloxy (in particular (C₁₋₄-acyloxy, such as, for example, acetoxy and propionyloxy) and alkylcarbonyl (for example acetyl).

In addition to the above-mentioned, preferred hydrolyzable groups R, water and alkoxy residues with 5 to 20, in particular 5 to 10, carbon atoms and halogen- and alkoxy-substituted

alkoxy groups (like, for example, β -methoxyethoxy) can also be mentioned as additional, likewise suitable groups.

Because the hydrolyzable groups R are practically no longer present in the end product but, rather, are lost through hydrolysis, in which case the hydrolysis product must also be removed sooner or later in a suitable manner, such hydrolyzable groups R are particularly preferred which carry no substituents and which lead to hydrolysis products with low molecular weight, like, for example, lower alcohols like methanol, ethanol, propanol, n-, i-, sec- and tert-butanol.

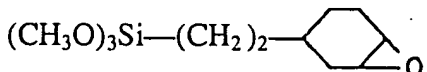
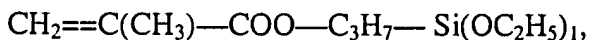
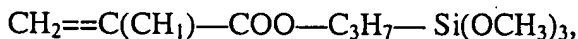
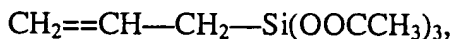
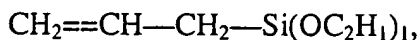
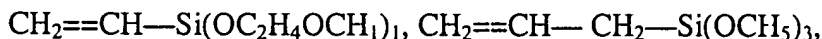
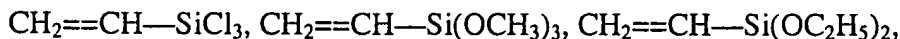
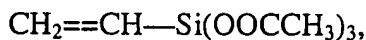
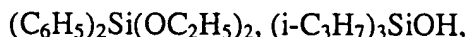
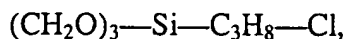
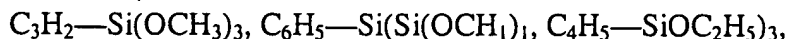
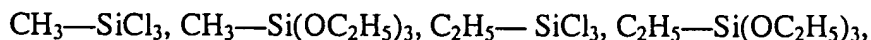
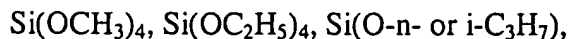
Because it is intended that the compounds of the general formula(I) in question be hydrolyzable compounds, it is obvious in and of itself that in these compounds, in each case, at least one of the groups R must be a hydrolyzable group. Preferably, however, compounds are used which exhibit at least two R hydrolyzable groups in which compounds with three or four hydrolyzable groups R are particularly preferred. Because, in accordance with the invention, nonhydrolyzable groups R, which exhibit an epoxy ring, must be present, there is always at least one compound of the general formula(I) among the hydrolyzable compounds used in accordance with the invention which exhibits three hydrolyzable groups R at the most.

The nonhydrolyzable groups R in the general formula(I) are preferably selected from alkyl (in particular C_{1-4} -alkyl, such as, for example, methyl, ethyl, propyl and butyl), alkenyl (in particular C_{2-4} -alkenyl, like, for example, vinyl, 1-propenyl, 2-propenyl and butenyl), alkenyl (in particular C_{2-4} -alkenyl, like, for example, acetylenyl and propargyl) and aryl (in particular C_{6-10} -aryl, like, for example, phenyl and naphthyl), in which case the groups just mentioned if necessary can exhibit one or more substituents which are inert under the reaction conditions, like, for example, halogen and alkoxy. The above alkyl residues also include the corresponding cyclical and aryl-substituted residues, like, for example, cyclohexyl and benzyl, while the alkenyl and alkynyl groups can likewise be cyclical and the aryl groups named should also include alkaryl groups (like tolyl and xylyl). Particularly preferred nonhydrolyzable groups R, among which in accordance with the invention at least one residue must be found which exhibits an epoxy ring, are alkyl groups. The epoxy ring is preferably present in the form of a glycidyl substituent on one of the above-mentioned nonhydrolyzable groups R. Particularly preferred are glycidyloxy - (preferably C_{1-4})-alkyl residues R. On account of its ready accessibility, gamma glycidyloxypropyltrimethoxy silane is the most preferred compound with epoxy group of the general formula(I).

The compounds of the general formula(I) can be batched entirely or in part in the form of precondensates, i.e., compounds which have arisen through partial hydrolysis of the compounds of the general formula(I), either by themselves or in the mixture with other hydrolyzable compounds, in the manner in which they will be described further below in greater detail. Oligomers of this kind, preferably soluble in the reaction medium, can be straight-chain or cyclical, low-molecular partial condensates (polyorganosiloxanes) with degree of condensation of, for example, approximately 2 to 100, in particular approximately 2 to 6.

DE 40 20 316 A1

Concrete examples of compounds (the majority of which are commercially obtainable) of the general formula(I) which are preferably used in accordance with the invention, in addition to the above-mentioned gamma glycidyloxypropyltrimethoxysilane, are compounds of the following formulas:



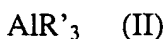
These silanes can be produced in accordance with methods known to the art; cf. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone" ("Chemistry and Technology of Silicons"), Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

In the production process in accordance with the invention, the ratio of the hydrolyzable groups present in the compounds of the general formula(I) to the epoxy groups present lies preferably in the range from 4.5 to 1.5 : 1, in particular 3.5 : 1 to 2.5 : 1. In the simplest case, accordingly, only one single compound can be used which has three hydrolyzable groups R and one nonhydrolyzable group R with epoxy ring, e.g. gamma glycidyloxypropyltrimethoxysilane.

It is likewise preferred if, in the production process in accordance with the invention, the molar ratio of the water added to hydrolyzable groups in the compounds of the general

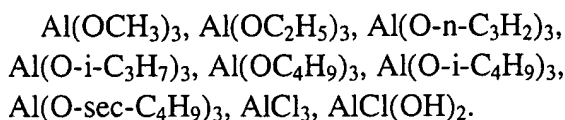
formula(I) lies in the range from 0.7 : 1 to 0.45 : 1. Particularly preferred is a ratio of 0.6 : to 0.5 : 1. The closer the ratio of water to hydrolyzable groups is to 0.5 : 1, the better the condensate waterproofness of the resulting (cured) coating.

Besides the silicon compounds of the general formula(I), hydrolyzable compounds with different central silicon atoms can also be used to a subordinate extent. If they are used at all, these compounds, in the aggregate, preferably make up, however, less than 20 molar percent, in particular less than 10 molar percent of all base compounds batched. Preferred examples of different silicon central atoms are aluminum, titanium, zirconium, vanadium, tin, lead and boron. Such compounds with central atoms of this kind are especially possible which have groups R, as described above for the compounds of the general formula(I). However, attention must be given that, as a result of such different compounds of the compounds of the general formula(I), the desired properties, in particular abrasion resistance and flexibility, of the resulting coatings are not noticeably impaired. The aluminum compounds of the general formula(II)

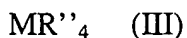


can be mentioned as those compounds possibly present (preferably in quantities up to 10 molar percent) in which the residues R', which can be identical or different, are selected from halogen, alkoxy, alcoxycarbonyl and hydroxy. With respect to the narrower (preferred) definition of these residues, reference can be made to the statements in connection with the hydrolyzable silicon compounds which are suitable in accordance with the invention. The groups just mentioned can also be entirely or partially substituted by chelate ligands (e.g., acetylacetone or acetoacetic ester).

Concrete examples of usable aluminum compounds are the following:



Suitable hydrolyzable titanium and zircon compounds which can be used in accordance with the invention (preferably in quantities up to 10 molar percent) are those of the general formula(III)



in which M stands for Ti or Zr and R'' is defined as R. Particularly preferred in the case of the compounds of the general formula(III) are those which have four hydrolyzable groups R''.

Concrete examples of zircon and titanium compounds which can be used are the following:

TiCl₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₃H₇)₄, Ti(O-i-C₃H₇)₄,
 Ti(OC₄H₉)₄, Ti(2-ethylhexoxy)₄, ZrCl₄, Zr(OC₂H₅)₄,
 Zr(OC₃H₇)₄, Zr(O-i-C₄H₇)₄, ZrOCl₂,
 Zr(2-ethylhexoxy)₄.

As can be seen, in the case of the titanium and zircon compounds some of the residues bound to the central atom can be replaced by chelate ligands. The compounds already indicated above for Al, acrylic acid, methacrylic acid and the like can be mentioned as examples of chelate compounds of this kind.

It should also be mentioned in this connection that (hydrolyzable) titanium and zircon compounds, in particular the alcoholates, can also catalyze the epoxy ring opening and polymerization.

Additional hydrolyzable compounds which can be used in accordance with the invention to a subordinate extent (preferably under 5 molar percent) are, for example, boron trihalogenides and boron acetic esters (such as, for example, BCl₃, B(OCH₃)₃ and BO(C₂H₅)₃), stannic tetrahalogenides and stannic tetraalkoxides (such as, for example, SnCl₄) and Sn(OCH₃)₄ and vanadyl compounds, such as, for example, VOCl₃ and VO(OCH₃)₃.

As for the silicon compounds of the general formula(I), it also applies for the remaining hydrolyzable compounds which can be used in accordance with the invention that the hydrolyzable residues preferably lead to hydrolysis products which exhibit a low molecular weight. Preferred residues are, therefore, C₁₋₄-alkoxy (e.g., methoxy, ethoxy and propoxy) as well as halogen (in particular Cl).

In the presence of aluminum, titanium and/or zircon compounds in the mixture to be hydrolyzed, the above statements apply with respect to the ratios of the individual groups and compounds to each other respectively. It must furthermore be emphasized in this connection that the above-indicated ranges refer to monomeres used, i.e., compounds not yet precondensed. As already mentioned above, precondensates of this kind can, however, be used in accordance with the invention, in which case these precondensates can be formed through the application of a single compound or through application of several compounds which can possibly also exhibit different central atoms.

The production of the lacquer in accordance with the invention can take place in a method which is standard in this field. If (during hydrolysis relatively chemically inert) silicon compounds are (practically) exclusively used, in most cases hydrolysis can occur in that one directly (preferably with stirring and in the presence of one of the catalysts defined in greater detail below) adds the quantity of water in accordance with the invention, at room temperature or with slight cooling, to the silicon compound or silicon compounds to be hydrolyzed which are present either as such or dissolved in a suitable solvent (see below) and subsequently stirs the resulting mixture for some time (e.g., one to several hours). In the presence of the more reactive compounds of aluminum, titanium and zircon, phased addition of the water is, as a rule, recommended. Independent of the reactivity of the compounds

present, hydrolysis takes place at a temperature not exceeding 50°C, preferably between 0°C and 30°C and/or the boiling point of the solvent possibly used. Preferably, no solvent is applied, in particular when the hydrolyzable groups R, R' and R'', which during hydrolysis lead to the formation of (lower) alcohols, like, for example, methanol, ethanol, propanol and butanol, are at issue. Otherwise (e.g., when using halogen silanes), suitable solvents are, for example, the above-mentioned alcohols, and ethers, preferably lower dialkylethers and diethylethers, THF, esters like acetic ester, and, in particular, butoxyethanol.

In accordance with a preferred specific embodiment of the present invention, the lacquer in accordance with the invention is produced in the presence of an acid or alkaline catalyst which, under the reaction conditions just described, produces practically no epoxy ring opening. Catalysts used preferably in accordance with the invention are proton-splitting compounds, e.g., halogen hydrogen acids (in particular HCl and H₂CO₃ and/or CO₂), organic carboxylic acids (e.g., formic acid and acetic acid) and inorganic bases and tertiary amines, like ammonia, alkali and alkaline-earth hydroxides (e.g., sodium, potassium or calcium hydroxide) and triethylamine. For reasons explained in greater detail below, if the lacquer is to be applied immediately, a tertiary amine, in particular one which is capable of initiating a polymerization at temperatures above 60°C of the epoxy groups, is preferred as a hydrolysis catalyst. Benzyldimethylamine and, in particular, N- (preferably C₁₋₄)alkylimidazoles (e.g., N-methylimidazole and N-butylimidazol) can be mentioned as suitable examples for this.

In the presence of an acid hydrolysis catalyst, conversion of the compounds of the general formula(I) with water under the above-indicated conditions, in contrast to hydrolysis with an alkaline catalyst, always proceeds incompletely (as a rule, even under extremely acid conditions, only 50% of all hydrolyzable groups are actually hydrolyzed, such that this kind of lacquer can be stored at room temperature for months without noticeable viscosity increase. Under alkaline conditions, on the other hand, hydrolysis proceeds at least almost completely (in particular when substantially more than 0.5 moles of water are used per hydrolyzable group R) and the pH value influences only the time which is required for complete hydrolysis.

The lacquer produced as per above can then either be applied to a suitable substrate as such or following partial or almost complete elimination of the solvent used and/or of the solvent (e.g., of the alcohols resulting from hydrolysis of the alkoxides) formed during the reaction, or applied following the addition of a suitable solvent for viscosity-lowering purposes.

It can be necessary, in particular if the production of the lacquer occurred without solvent(s) and with the addition of water in the lower part of the range in accordance with the invention, to dilute the lacquer prior to application with a suitable organic solvent. Particularly suitable for this purpose are toluol, acetic ester, THF, glycol acid butyl ester, butoxyethanol, ethyleneglycomono- and diethylether and mixtures of the same. In this connection it should be borne in mind that the use of solvent generally decreases the condensate waterproofness (and, under some circumstances, abrasion resistance also) of the

resulting coating. If the lacquer is nevertheless diluted with a solvent, then the quantity ratio of lacquer to solvent lies preferably in the range from 1 : 0.5 to 1 : 2.

If curing of the lacquer through radiation is intended, then a photoinitiator must be additionally added to the lacquer prior to application. An initiator is preferably also added if the curing is to occur thermally. Particularly preferred catalysts for thermal curing are described further below in greater detail.

Commercially available photopolymerization initiators, for example, can be used. Examples of these are the Irgacure type photoinitiators available from the Ciba-Geigy company and Merck company products marketed under the commercial name of Darocur. Particularly preferred UV initiators are those which are able to initiate a cationic polymerization of the epoxy groups. Among others, organic peroxides in the form of diacylperoxides, peroxide carbonates, alkylperesters, diakylperoxides, perketals, ketonperoxides and alkylhydroperoxides are possible. Concrete examples of such thermal initiators are dibenzoylperoxide, tert-butylperbenzoate and azobisisobutyronitrile.

The above initiators are added in usual quantities to the lacquer. Thus, for example, an initiator in a quantity from, e.g., 0.5 to 2 percent by weight (referenced to the total quantity) can be added to a lacquer with a solids content of 30 to 50 percent by weight.

The lacquer, if applicable (and preferably provided with an initiator), is then applied to a suitable substrate. Standard coating processes can be used for this coating, e.g., dipping, flow coating, pulling, casting, centrifuging, spraying or brush-application. Particularly preferred in accordance with the invention are dipping and pulling.

Before curing, the lacquer applied is preferably dried (at room temperature or slightly elevated temperature). Preferred coat thicknesses (in the cured state) lie between 5 to 20, in particular 10 to 15 μm . Self-evidently, the process in accordance with the invention is not restricted to applying a single lacquer coat only to the substrate; rather, the possibility also exists of applying additional coats after the application and, if applicable, curing of a coat and thereby achieving multilayer structures.

After drying, if applicable, has been carried out, the lacquer applied to the substrate can, independent of the manner and/or presence of an initiator, be cured thermally or through radiation (e.g., with a UV radiator, a laser, etc.) in a manner known to the art.

In the case of thermal curing, curing temperatures are preferably at least 70°C, in particular at least 90°C. Particularly preferred ranges are 95 to 150°C and/or 110 to 140°C. In individual cases, the curing temperature depends, in particular, on the thermal stability of the substrate to be coated. Likewise, the required curing time can vary within a broad limit in function of the concrete curing conditions, e.g., from under a minute to several hours.

Plastic materials and metals are particularly preferred in accordance with the invention as the substrates to be coated, even though other substrates, e.g., made of glass or paper, can be coated in a satisfactory manner with the lacquer in accordance with the invention.

Concrete examples for the above plastic materials are polyolefins (e.g., polyethylene, polypropylene, polystyrol), saturated, unsaturated, aromatic and aliphatic polyesters (like, for example, polymethylmethacrylate and polyethyleneterephthalate), polyethers, polycarbonates, polyamides, polyurethanes, rubber-like polymers, etc. Preferred plastic materials are polycarbonates, poly(meth)acrylates, rubber-like (coating)polymers (like, e.g., ABS polymers) and polyethyleneterephthalate.

Preferred metal substrates are those made of aluminum or copper. Owing to the high flexibility of the coatings produced from the lacquer in accordance with the invention, the coating of substrates which exist in flexible form, e.g., as films or foils, particularly offers many advantages.

In order to assure an excellent adherence of the coating on the substrate, it is recommended, as a rule, that the substrate be subjected, prior to coating, to a surface treatment, e.g., through leaching, priming with a primer, corona treatment, etc. It was surprisingly determined that, in the case of plastic substrates, such surface treatment can also be omitted and very good adhesion between substrate and coating nevertheless achieved.

In accordance with a particularly preferred specific embodiment of the present invention, in the above-described production of the lacquer in accordance with the invention, prior to, during or after conversion of the hydrolyzable (silicon) compound(s) with water at least one compound is added which does not, at least noticeably, impair (i.e., negatively influence) hydrolysis but which, on the contrary, possibly even catalyzes it and at temperatures above 60°C can initiate a (anionic) polymerization of the epoxy groups present. Tertiary amines, in particular dimethylbenzylamine and N-alkylimidazoles, have shown themselves to be particularly suitable for this purpose. As already mentioned above, these compounds can also catalyze the hydrolysis of the silicon compounds of the formula(I) such that, with the addition of these compounds before or during the conversion with water, a separate addition of another hydrolysis catalyst can be dispensed with. If a tertiary amine of the above kind is also used as a ring-opening and polymerization initiator, then the molar ratio of the epoxy groups present (used) to tertiary amine in the lacquer in accordance with the invention lies preferably in the range from 1 : 0.01 to 1 : 0.03. A particularly preferred range is 1 : 0.05 to 1 : .02, in which case the best results are achieved with a ratio of 1 : 0.1 to 1 : 0.15.

The use of tertiary amines, in particular N-alkylimidazoles, as polymerization initiators for the epoxy groups results in a cured coating with particularly satisfactory properties with respect to abrasion resistance and flexibility but also in terms of appearance, adherence to the substrate and condensate waterproofness. A further improvement of these characteristics can be achieved by using, in addition to the tertiary amine, at least another cyclical carboxylic acid anhydride which does not noticeably impair hydrolysis under the reaction conditions and is able to effect an epoxy ring opening at temperatures above 60°C, in which case the molar ratio of epoxy groups present (used) to acid anhydride is standardized, preferably in the range from 10 : 1 to 1 : 1, in particular 8 : 1 to 3 : 1.

DE 40 20 316 A1

Hexahydrophthalic acid anhydride, phthalic acid anhydride, pyromellitic acid anhydride, methylnadic anhydride, HET acid anhydride, methyl-5-norbornen-2,3-dicarboxylic acid and succinic acid can be mentioned as concrete examples for suitable cyclical carboxylic acid anhydrides. If applicable, these acid anhydrides can also carry substituents like, for example, in the case of dodecyl-succinic acid anhydride. Particularly outstanding results are achieved with acid anhydrides which carry substituents containing silicon, in particular substituents of the general formula R_3Si -alkyl, like, for example, (3-triethoxysilylpropyl) succinic acid anhydride.

The use of a cyclical acid anhydride in combination with a tertiary amine results, for example, in a colorless coating which is further improved with respect to scratch resistance, UV stability, condensate waterproofness and adhesion to the substrate.

With the present invention a comparably simple process for the production of flexible and at the same time abrasion-resistant coatings on molded solids is made available in particular. It is particularly surprising that hydrolysis can occur in the simplest form. The coatings produced in accordance with the invention are of outstanding appearance, adhesion- and abrasive-resistant, condensate-resistant and show no stress cracking. They are far and away superior in their flexibility to conventional, polysiloxane-based coatings. Thin films, for example, can be provided with a coating the quality of which has hitherto been reserved for rigid substrates only.

The following examples are intended to further explain the present invention without, however, limiting its scope.

Example 1

236 g (1 mole) gamma glycidyloxypropyltrimethoxysilane were stirred with 27.0 g (1.5 mole) water (pH 5.5) and 8.21 g (0.1 mole) N-methylimidazole for 3 at room temperature. Thereafter, the lacquer was applied through pulling to a polyethyleneterephthalate film, dried 10 minutes at room temperature and cured 90 minutes at 130°C. The structure-free, colorless, clear and condensation waterproof layer was highly flexible and after 100 cycles on the Taber abraser, exhibited a stray light loss of 1%. The flexibility radius of the 13 μ m-thin layer was 1 mm.

Example 2

A polycarbonate plate was coated through dipping with the lacquer produced in accordance with Example 1, dried 10 minutes at room temperature and cured 90 minutes at 130°C. After 100 cycles on the Taber abraser, the resulting condensation waterproof layer exhibited a stray light loss of 1%. The cross-cut before and after the scotchtape test attained the value 0.

Example 3

236 g (1 mole) gamma glycidyloxypropyltrimethoxysilane were stirred with 27.0 g (1.5 mole) water (pH 5.5) and 410 g (0.05 mole) N-methylimidazole for 3 at room

DE 40 20 316 A1

temperature. After the addition of 152 g (0.05 mole) (3-triethoxysilylpropyl) succinic acid and a stirring time of 45 minutes at room temperature, the lacquer was diluted with butoxyethanol in a ratio of 1 : 0.5. The lacquer was applied through pulling to a polyethyleneterephthalate film, dried 10 minutes at room temperature and cured 45 minutes at 130°C. The structure-free, colorless, clear coating was of excellent appearance and after 100 cycles on the Taber abraser, exhibited a stray light loss of 1%. The flexibility radius of the 10 µm-thin layer was 1 mm.

Example 4

A polycarbonate plate was coated through dipping with the lacquer produced in accordance with Example 3, dried 10 minutes at room temperature and cured 45 minutes at 130°C. A structure-free, colorless and clear coating of outstanding appearance resulted. The coating was condensate-resistant and after 100 cycles on the Taber abraser exhibited a stray light loss of 1%. The cross-cut before and after the scotchtape test attained the value 0.

Example 5

Spectacle glass made of CR39 was scratch-proofed with the lacquer composition from Example 3 with the aid of the coating technology and curing conditions of Example 4. The structure-free, colorless, clear coating was of excellent appearance and condensate waterproofness. Stray light loss after 100 cycles on the Taber abraser was very low (1%). Adhesion between coating and substrate was also very good.

Example 6

An aluminum sheet was coated through dipping with the lacquer composition from Example 3. The lacquer was thereafter dried 10 minutes at room temperature and cured 45 minutes at 150°C. The resulting coating was shown to be stable and condensate water resistant. It did not spall during deformation of the sheet metal.

Example 7

Lead glass was coated through dipping with the lacquer composition from Example 3 and under the curing conditions described in Example 6. Following curing, a well-adhering, condensate waterproof coating of very good appearance was obtained.

Example 8

47.3 g (0.2 mole) gamma glycidyloxypropyltrimethoxysilane were stirred with 3.29 g (0.2 mole) poly-propylmethoxysilane, 3.28 g (0.4 mole) N-methylimidazole and 10.8 g (0.6 mole) water (pH 5.5) for 16 hours. The resulting lacquer was diluted with butoxyethanol in a 1 : 0.5 ratio and applied through dipping to a polymethylmethacrylate plate. The lacquer was cured 90 minutes at 85°C and thereafter 10 minutes at 130°C. The structure-free, colorless, clear coating was condensate waterproof and after 100 cycles on the Taber abraser exhibited a stray light loss of 2.2%. The cross-cut before and after the scotchtape test was 0.

DE 40 20 316 A1

Example 9

47.3 g (0.2 mole) gamma glycidyloxypropyltrimethoxysilane were stirred with 5.40 g (0.3 mole) water (pH 5.5) for 16 hours. The storage-stable prehydrolysate obtained was mixed with 0.82 g (0.01 mole) N-methylimidazole. After 2 hours' stirring, 10.7 g methyl-5-norbornen-2,3-dicarboxylic acid (isomer mixture) was added and subsequently stirred for 30 minutes. Plates made of polystyrol were coated through dipping with the resulting lacquer, which was cured thereafter at 70°C. A well-adhering, colorless coating was obtained which was abrasion resistant (stray light loss 1%) and condensate water resistant.

Example 10

236 g (1 mole) gamma glycidyloxypropyltrimethoxysilane were stirred with 27.0 g (1.5 mole) water (pH 5.5) for 16 hours at room temperature. The storage-stable partial hydrolysate thereby obtained was mixed, with ice cooling and intensive stirring, with a mixture of 32.8 g zirconium tetrapropylate and 8.61 g (0.1 mole) methacrylic acid. After 30 minutes one added 5.4 g (0.3 mole) drops of water and stirred another 60 minutes at room temperature. Thereafter, 1% 1-hydroxy-cyclohexylphenylketone, referenced to the total quantity, was added.

This lacquer was applied to a poly(diethyleneglycol-bis-allylcarbonate) plate previously treated with sufficiently high alternating stress (corona), precured 20 seconds with a UV radiator (2000 W) and final-cured 30 minutes at 130°C in the recirculating air drying chamber. A condensate water resistant (15 days condensate waterproofness test at 40°C), abrasion-resistant (stray light loss after 100 Taber abraser cycles 0.5%) and very good adhering coating (cross-cut before and after scotchtape test 0) resulted.

Example 11

1 mole each of gamma glycidyloxypropyltrimethoxysilane was added with 1.5, 2.0, 2.50 and/or 3.0 mol water (pH 5.5) and stirred for 16 hours. After the addition of 0.1 mole N-methylimidazole and further 3 hours' stirring, the viscous, clear and colorless lacquers were ready to use and could be applied through dipping or pulling to substrates.

Polycarbonate disks (10 x 10 x 0.15 cm) were degreased with aqueous soap lye, dried 10 minutes at 130°C, blown dustfree with compressed air and through dipping respectively coated once with the lacquers obtained as above. In a second series of tests the substrates, pretreated in the same manner, underwent a surface activation through the application of a sufficiently high alternating stress (corona process).

The substrates coated with a thin, colorless and clear layer exhibited small surface structures which disappeared gradually after 10 minutes' predrying at room temperature. Curing took place for 3 hours at 130°C in a recirculating air drying chamber. Comparisons between corona-treated and untreated samples showed a slightly improved adhesion and condensate waterproofness if the surface had been activated before coating. For all cured

DE 40 20 316 A1

lacquers, stray light loss after 100 cycles on the Taber abraser was 1% and the cross-cut between 0 and 1. Layer thicknesses were, on the average, 10 μm .

If the lacquer was first applied one day after its production and cured, decreased condensate water resistance of the resulting coating was observed.

Example 12

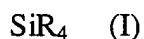
Dustfree-blown polyethyleneterephthalate films were coated through film dipping (15 μm) with the lacquers described in Example 11 which were predried 10 minutes and thereafter cured 3 hours at 130°C. The structure-free, colorless and clear coatings were highly flexible and after 100 cycles on the Taber abraser exhibited a stray light loss of only 0.8%. Adhesion of all lacquers was very good (cross-cut 0). Layer thickness decreased with increasing water content from 17 μm to 13 μm . Increasing lacquer water content resulted after 15 days' condensate waterproofness testing in the formation of fine hairline cracks. Consequently, the practically water-free lacquer (1.5 mole H_2O) was best suited for the polyethyleneterephthalate film coating.

Example 13

An aluminum film was coated with a water-free lacquer containing toluol which was produced using 1 mole gamma glycidyloxypropyltrimethoxysilane, 1.5 mole water and 0.1 mole N-methylimidazole. After curing, the coating exhibited excellent adhesion and very high mechanical stressability and did not spall even when the film was crumpled.

Patent Claims

1. Process for the production of a hydrolyzable silane-based lacquer, **characterized in that** one or more hydrolyzable compounds of the general formula(I)



in which the R residues, which can be identical or different, are selected from hydrolyzable groups, hydroxy groups and non-hydrolyzable groups, in which at least some of the nonhydrolyzable groups present exhibit an epoxy ring and the molar ratio of hydrolyzable groups present to epoxy groups is 6 : 1 to 0.5 : 1; and/or corresponding oligomers formed through hydrolytic condensation are converted with water at a maximum temperature of, preferably 0 to 30°C and, in particular, room temperature, in which case a molar ratio of water to hydrolyzable groups present of 1 : 1 to 0.4 : 1 is selected.

2. Process in accordance with Claim 1, characterized in that the hydrolyzable groups are selected from halogen, alkoxy, aryloxy, acyloxy and alkylcarbonyl, in particular.
3. Process in accordance with any one of Claims 1 and 2, characterized in that the nonhydrolyzable groups are selected from alkyl, alkenyl, alkynyl and aryl residues, in

DE 40 20 316 A1

which case some of these additionally exhibit an epoxy ring, preferably in the form of a glycidyl(oxy) substituent.

4. Process in accordance with any one of Claims 1 through 3, characterized in that the combinations of the general formula(I) comprise a glycidyoxyalkyltrialkoxysilane, preferably gamma glycidyoxypropyltrimethoxysilane.

5. Process in accordance with any one of Claims 1 through 4, characterized in that the ratio of hydrolyzable groups to epoxy groups is 4.5 : 1 to 1.5 : 1, in particular 3.5 : 1 to 2.5 : 1.

6. Process in accordance with any one of Claims 1 through 5, characterized in that the molar ratio of water to hydrolyzable groups 0.7 : 1 to 0.45 : 1, in particular 0.6 : 1 to 0.5 : 1.

7. Process in accordance with any of Claims 1 through 6, characterized in that the conversion is carried out with water in the presence of an acid or alkaline catalyst which, under the reaction conditions, practically effects no epoxy ring opening.

8. Process in accordance with Claim 7, characterized in that the catalyst is selected from halogen hydrogen acids, in particular HCl, organic carboxylic acids, in particular formic acid and acetic acid, inorganic bases and tertiary amines, in particular N-alkylimidazoles.

9. Process in accordance with any one of Claims 1 through 8, characterized in that prior to, during or after conversion with water at least one compound is added which does not, at least noticeably, impair hydrolysis but which at temperatures above 60°C or under the effect of radiation can initiate a polymerization of the epoxy groups present.

10. Process in accordance with Claim 9, characterized in that the compound is selected from tertiary amines, preferably benzyldimethylamine and N-alkylimidazoles, in particular N-methylimidazole.

11. Process in accordance with Claim 8, characterized in that the tertiary amine is added in such quantities that the molar ratio of epoxy groups batched to tertiary amine is 1 : 0.01 to 1 : 0.03, preferably 1 : 0.005 to 1 : .02, and in particular 1 : 0.1 to 1 : 0.15.

12. Process in accordance with any one of Claims 10 and 11, characterized in that prior to, during or after conversion with water one additionally adds at least one carboxylic acid anhydride which, under the reaction conditions, does not noticeably impair the hydrolysis and is able to effect an epoxy ring opening at temperatures above 60°C, in which case the molar ratio of epoxy groups present to acid anhydride is standardized preferably in the range from 10 : 1 to 1 : 1, in particular 8 : 1 to 3 : 1.

13. Lacquer, obtainable according to the process in accordance with any one of Claims 1 through 12.

14. Process to coat substrates with a flexible and abrasion-resistant coating, characterized in that one applies a lacquer in accordance with Claim 13 to the substrate

DE 40 20 316 A1

and thereafter, possibly after the addition of a suitable catalyst, carries out thermal or radiation curing.

15. Process in accordance with Claim 14, characterized in that the lacquer, prior to application, is standardized to a suitable viscosity with an organic solvent, preferably selected from toluol, acetic ester, tetrahydrofurane, glycol acid butyl ester, butoxyethanol, ethylene glycomono- and diethylether and mixtures of the same.

16. Process in accordance with any one of Claims 14 and 15, characterized in that, prior to curing, the lacquer is dried, preferably at room temperature.

17. Process in accordance with any one of Claims 14 through 16, characterized in that the curing occurs thermally at temperatures of at least 70°C, preferably at temperatures from 95 to 150°C and, in particular, 110 to 140°C,.

18. Process in accordance with any one of Claims 14 through 17, characterized in that the substrate is selected from plastic materials, in particular polycarbonates, poly(meth)acrylates, rubber-like polymers and polyethyleneterephthalate, and metals, in particular aluminum and copper.

DE 40 20 316 A1

— Blank page —



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 20 316 A 1**

⑤① Int. Cl. 5:
C 09 D 183/04
C 09 D 163/00

②① Aktenzeichen: P 40 20 316.6
②② Anmeldetag: 26. 6. 90
②③ Offenlegungstag: 9. 1. 92

COPY

DE 40 20 316 A 1

⑦① Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

⑦④ Vertreter:

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000
München

⑦② Erfinder:

Arpac, Ertugrul, 8700 Würzburg, DE; Glaubitt,
Walther, 8707 Veitshöchheim, DE; Naß, Rüdiger,
8705 Zellingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines flexiblen und abriebbeständigen Überzugs und Lack zur Verwendung in diesem Verfahren

⑤⑦ Es wird ein Lack auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen beschrieben, der nach der Härtung zu hoch abriebbeständigen und flexiblen Überzügen führt und dadurch erhältlich ist, daß man eine oder mehrere hydrolysierbare Siliciumverbindungen, die einen Epoxidring aufweisen, mit Wasser in einem bestimmten Mengenbereich umsetzt. Die Härtung erfolgt vorzugsweise thermisch nach Zugabe eines tertiären Amins, insbesondere eines N-Alkylimidazols, als Polymerisationsinitiator für die Epoxygruppen. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erhalten, wenn zusätzlich zum tertiären Amin ein cyclisches Carbonsäureanhydrid verwendet wird.

DE 40 20 316 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines flexiblen und abriebbeständigen Überzugs und einen Lack zur Verwendung in diesem Verfahren sowie die Herstellung eines derartigen Lacks.

Im Vergleich zu rein organischen Beschichtungssystemen zeigen siloxanhaltige Lackformulierungen, die durch Umsetzung von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen mit Wasser oder Wasser abspaltenden Mitteln hergestellt wurden, ein deutliches besseres Abriebverhalten und eine höhere Kratzfestigkeit. Sie sind jedoch in der Regel spröde und neigen zu Spannungsrissen, weshalb mit ihnen nur starre Formkörper kratzfest ausgerüstet werden können. Für flexible Substrate stehen bislang keine Lacke zur Verfügung, die die guten Abriebeeigenschaften der siloxanhaltigen Lackformulierungen und eine hohe Flexibilität im getrockneten bzw. gehärteten Zustand in sich vereinigen.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, einen Lack auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen zur Verfügung zu stellen, der zu einem Überzug mit gutem abrasiven Verhalten und hoher Flexibilität führt, und somit nicht nur zum Beschichten starrer Körper, sondern auch zur Beschichtung beweglicher Substrate, wie beispielsweise Folien, geeignet ist.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Lacks auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine oder mehrere hydrolysierbare Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus hydrolysierbaren (d. h. durch Wasser abspaltbaren) Gruppen, Hydroxygruppen und nichthydrolysierbaren (d. h. nicht durch Wasser abspaltbaren) Gruppen, wobei mindestens einige der anwesenden nichthydrolysierbaren Gruppen einen Epoxidring aufweisen und das Molverhältnis von anwesenden hydrolysierbaren Gruppen zu anwesenden Epoxygruppen 6 : 1 bis 0,5 : 1 beträgt; und/oder entsprechende, durch hydrolytische Kondensation gebildete Oligomere bei einer Temperatur von höchstens 50°C, vorzugsweise 0 bis 30°C und insbesondere Raumtemperatur, mit Wasser umgesetzt, wobei ein Molverhältnis von Wasser zu anwesenden hydrolysierbaren Gruppen von 1 : 1 bis 0,4 : 1 gewählt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch der nach dem obigen Verfahren herstellbare Lack und die Verwendung desselben zum Beschichten von Substraten.

Vorzugsweise werden die hydrolysierbaren Gruppen R in der obigen allgemeinen Formel (I) ausgewählt aus Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy, wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl).

Neben den oben genannten bevorzugten hydrolysierbaren Gruppen R können als weitere, ebenfalls geeignete Gruppen erwähnt werden Wasserstoff und Alkoxyreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und Halogen- und Alkoxy-substituierte Alkoxygruppen (wie z. B. β-Methoxyethoxy).

Da die hydrolysierbaren Gruppen R im Endprodukt praktisch nicht mehr vorhanden sind, sondern durch Hydrolyse verloren gehen, wobei das Hydrolyseprodukt früher oder später auch in irgendeiner geeigneten Weise entfernt werden muß, sind solche hydrolysierbare Gruppen R besonders bevorzugt, die keine Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z. B. niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-, i-, sek- und tert-Butanol, führen.

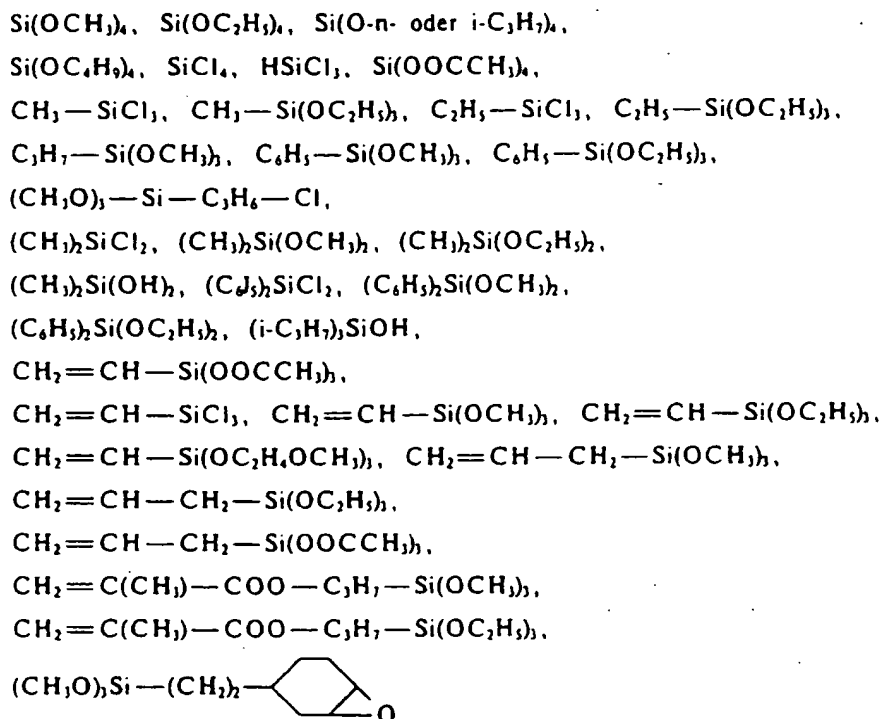
Da es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um hydrolysierbare Verbindungen handeln soll, versteht es sich von selbst, daß in diesen Verbindungen jeweils mindestens eine der Gruppen R eine hydrolysierbare Gruppe sein muß. Vorzugsweise werden jedoch Verbindungen eingesetzt, die mindestens zwei hydrolysierbare Gruppen R aufweisen, wobei Verbindungen mit drei oder vier hydrolysierbaren Gruppen R besonders bevorzugt werden. Da erfindungsgemäß in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) auch nicht-hydrolysierbare Gruppen R, die einen Epoxidring aufweisen, vorhanden sein müssen, befindet sich unter den erfindungsgemäß eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen stets mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), die höchstens drei hydrolysierbare Gruppen R aufweist.

Die nicht-hydrolysierbaren Gruppen R in der allgemeinen Formel (I) werden vorzugsweise ausgewählt aus Alkyl (insbesondere C₁₋₄-Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C₂₋₄-Alkenyl, wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkiny (insbesondere C₂₋₄-Alkiny, wie Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (insbesondere C₆₋₁₀-Aryl, wie z. B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Substituenten, wie z. B. Halogen und Alkoxy, aufweisen können. Die obigen Alkylreste schließen auch die entsprechenden cyclischen und Arylsubstituierten Reste, wie z. B. Cyclohexyl und Benzyl, ein, während die Alkenyl- und Alkinygruppen ebenfalls cyclisch sein können und die genannten Arylgruppen auch Alkarylgruppen (wie Toly und Xylyl) mit einschließen sollen. Besonders bevorzugte nicht-hydrolysierbare Gruppen R, unter denen sich erfindungsgemäß immer wenigstens ein Rest befinden muß, der einen Epoxidring aufweist, sind Alkylgruppen. Der Epoxyring liegt vorzugsweise in Form eines Glycidylsubstituenten an einer der oben genannten nicht-hydrolysierbaren Gruppen R vor. Besonders bevorzugt werden Glycidyl- (vorzugsweise C₁₋₄-) Alkylreste R. Die am meisten bevorzugte Verbindung mit Epoxygruppe der allgemeinen Formel (I) ist insbesondere wegen ihrer leichten Zugänglichkeit gamma-Glycidylpropyltrimethoxysilan.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d. h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der Verbindungen der Formel (I), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen, wie sie weiter unten näher beschrieben

werden, entstanden sind. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche Oligomere können geradkettige oder cyclische niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z. B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6, sein.

Konkrete Beispiele für (zum Großteil im Handel erhältliche) Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die erfindungsgemäß neben dem bereits oben genannten gamma-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan bevorzugt eingesetzt werden, sind Verbindungen der folgenden Formeln:

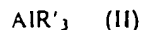


Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren liegt das Verhältnis von in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) anwesenden hydrolysierbaren Gruppen zu den anwesenden Epoxygruppen vorzugsweise im Bereich von 4,5 : 1, insbesondere 3,5 : 1 bis 2,5 : 1. Im einfachsten Fall kann somit nur eine einzige Verbindung eingesetzt werden, die über drei hydrolysierbare Gruppen R und eine nicht-hydrolysierbare Gruppe R mit Epoxidring verfügt, z. B. gamma-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan.

Ebenfalls bevorzugt wird es, wenn im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren das Molverhältnis von eingesetztem Wasser zu hydrolysierbaren Gruppen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Bereich von 0,7 : 1 bis 0,45 : 1 liegt. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 0,6 : 1 bis 0,5 : 1. Je näher das Verhältnis von Wasser zu hydrolysierbaren Gruppen an 0,5 : 1 liegt, desto besser ist die Schwitzwasserbeständigkeit des resultierenden (gehärteten) Überzugs.

Neben den Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I) können in untergeordnetem Maße auch hydrolysierbare Verbindungen mit von Silicium verschiedenen Zentralatomen eingesetzt werden. Falls sie überhaupt Verwendung finden, machen diese Verbindungen insgesamt aber vorzugsweise weniger als 20 Molprozent, insbesondere weniger als 10 Molprozent aller eingesetzten Ausgangsverbindungen aus. Bevorzugte Beispiele für von Silicium verschiedene Zentralatome sind Aluminium, Titan, Zirkon, Vanadium, Zinn, Blei und Bor. Als Verbindungen mit derartigen Zentralatomen kommen insbesondere solche in Frage, die über Gruppen R, wie sie oben für die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) definiert wurden, verfügen. Es muß jedoch darauf geachtet werden, daß durch die Mitverwendung derartiger von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verschiedener Verbindungen die gewünschten Eigenschaften, insbesondere Abriebbeständigkeit und Flexibilität, der resultierenden Überzüge nicht merklich beeinträchtigt werden. Als gegebenenfalls vorhandene (vorzugsweise im Mengen bis zu 10 Molprozent) Aluminiumverbindungen können diejenigen der allgemeinen Formel (II)



genannt werden, in der die Reste R', die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definition dieser Reste kann auf die Ausführungen im Zusammenhang mit den erfindungsgemäß geeigneten hydrolysierbaren Siliciumverbindungen verwiesen werden. Die soeben genannten Gruppen können auch ganz oder teilweise durch Chelatliganden (z. B. Acetylaceton oder Acetessigsäureester) ersetzt sein.

Konkrete Beispiele für verwendbare Aluminiumverbindungen sind die folgenden:

Al(OCH₃)₃, Al(OC₂H₅)₃, Al(O-n-C₃H₇)₃,
Al(O-i-C₃H₇)₃, Al(OC₄H₉)₃, Al(O-i-C₄H₉)₃,
Al(O-sek-C₄H₉)₃, AlCl₃, AlCl(OH)₂.

- 5 Geeignete hydrolysierbare Titan- und Zirkoniumverbindungen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können (vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Molprozent), sind solche der allgemeinen Formel (III)

MR''₄ (III)

- 10 in der M Ti oder Zr bedeutet und R'' wie R definiert ist. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen der Formel (III) um solche, die über vier hydrolysierbare Gruppen R'' verfügen.
Konkrete Beispiele für einsetzbare Zirkonium- und Titanverbindungen sind die folgenden:

- 15 TiCl₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₃H₇)₄, Ti(O-i-C₃H₇)₄,
Ti(OC₄H₉)₄, Ti(2-ethylhexoxy)₄, ZrCl₄, Zr(OC₂H₅)₄,
Zr(OC₃H₇)₄, Zr(O-i-C₃H₇)₄, Zr(OC₄H₉)₄, ZrOCl₂,
Zr(2-ethylhexoxy)₄.

- 20 Wie ersichtlich, können im Falle der Titan- und Zirkoniumverbindungen einige der an das Zentralatom gebundenen Reste durch Chelatliganden ersetzt sein. Als Beispiele für derartige Chelatverbindungen können die bereits oben für Al angegebenen, Acrylsäure, Methacrylsäure und dergleichen, genannt werden.

Erwähnt werden sollte in diesem Zusammenhang auch, daß (hydrolysierbare) Verbindungen des Titans und Zirkons, insbesondere die Alkoholate, auch die Epoxidringöffnung- und -polymerisation katalysieren können.

- 25 Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die erfindungsgemäß in untergeordnetem Maße (vorzugsweise unter 5 Molprozent) eingesetzt werden können, sind z. B. Bortrihalogenide und Borsäureester (wie z. B. BCl₃, B(OCH₃)₃ und BO(C₂H₅)₃), Zinntetrahalogenide und Zinntetraalkoxide (wie z. B. SnCl₄ und Sn(OCH₃)₄) und Vanadylverbindungen, wie z. B. VOCl₃ und VO(OCH₃)₃.

- 30 Wie für die Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I) gilt auch für die übrigen erfindungsgemäß einsetzbaren hydrolysierbaren Verbindungen, daß die hydrolysierbaren Reste vorzugsweise zu Hydrolyseprodukten führen, die ein geringes Molekulargewicht aufweisen. Bevorzugte Reste sind deshalb C₁-4-Alkoxy (z. B. Methoxy, Ethoxy und Propoxy) sowie Halogen (insbesondere Cl).

- Bei Anwesenheit von Aluminium-, Titan- und/oder Zirkoniumverbindungen in der zu hydrolysierenden Mischung gelten die obigen Ausführungen hinsichtlich der Verhältnisse der einzelnen Gruppen und Verbindungen zueinander entsprechend. Betont werden muß in diesem Zusammenhang noch, daß die oben angegebenen Bereiche sich auf eingesetzte Monomere, d. h. noch nicht vorkondensierte Verbindungen, beziehen. Wie bereits oben erwähnt, können derartige Vorkondensate erfindungsgemäß aber Verwendung finden, wobei diese Vorkondensate durch Einsatz einer einzigen Verbindung oder durch Einsatz mehrerer Verbindungen, die gegebenenfalls auch unterschiedliche Zentralatome aufweisen können, gebildet werden können.

- 40 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Lacks kann in auf diesem Gebiet üblicher Art und Weise erfolgen. Werden (praktisch) ausschließlich (bei der Hydrolyse relativ reaktionsträge) Siliciumverbindungen eingesetzt, kann die Hydrolyse in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man der oder den zu hydrolysierenden Siliciumverbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen (siehe unten) die erfindungsgemäß erforderliche Menge Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines unten näher definierten Katalysators) und
45 die resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (z. B. eine bis mehrere Stunden) rührt. Bei Anwesenheit der reaktiveren Verbindungen von Al, Ti und Zr empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse bei einer Temperatur nicht über 50°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 30°C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Vorzugsweise wird kein Lösungsmittel eingesetzt, insbesondere dann, wenn es sich bei den
50 hydrolysierbaren Gruppen R, R' und R'' um solche handelt, die bei der Hydrolyse zur Bildung von (niederen) Alkoholen, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol führen. Andernfalls (z. B. bei Verwendung von Halogensilanen) sind geeignete Lösungsmittel z. B. die soeben genannten Alkohole, sowie Ether, vorzugsweise niedrigere Dialkylether wie Diethylether und Dibutylether, THF, Ester wie Essigsäureethylester, und insbesondere Butoxyethanol.

- 55 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der erfindungsgemäße Lack in Anwesenheit eines sauren oder basischen Katalysators, der unter den soeben beschriebenen Reaktionsbedingungen praktisch keine Epoxidringöffnung bewirkt, hergestellt. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Katalysatoren sind Protonen abspaltende Verbindungen, z. B. Halogenwasserstoffsäuren (insbesondere HCl und H₂CO₃ bzw. CO₂), organische Carbonsäuren (z. B. Ameisensäure und Essigsäure) und anorganische Basen und tertiäre Amine, wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide (z. B. Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid) und Triethylamin. Aus weiter unten näher erläuterten Gründen wird dann, wenn der Lack sofort eingesetzt werden soll, ein tertiäres Amin, insbesondere ein solches, das bei Temperaturen über 60°C eine Polymerisation der Epoxidgruppen initiieren kann, als Hydrolysekatalysator bevorzugt. Als geeignete Beispiele hierfür können genannt werden Benzyl dimethylamin und insbesondere N- (vorzugsweise C₁-4-) Alkylimidazole
65 (z. B. N-Methylimidazol und N-Butylimidazol).

In Anwesenheit eines sauren Hydrolysekatalysators verläuft die Umsetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit Wasser unter den oben angegebenen Bedingungen im Gegensatz zur Hydrolyse mit basischem Katalysator stets unvollständig (selbst im stark Sauren werden in der Regel nur 50% aller hydrolysierbaren

Gruppen tatsächlich hydrolysiert), so daß ein derartiger Lack bei Raumtemperatur Monate lang ohne merkliche Viskositätszunahme aufbewahrt werden kann. Im Alkalischen verläuft die Hydrolyse dagegen zumindest nahezu vollständig (insbesondere wenn pro hydrolysierbarer Gruppe R wesentlich mehr als 0,5 Mol Wasser eingesetzt werden) und der pH-Wert beeinflußt nur die Zeit, die für die vollständige Hydrolyse benötigt wird.

Der wie oben hergestellte Lack kann dann entweder als solcher oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels (z. B. der durch Hydrolyse der Alkoxide entstandenen Alkohole) oder aber nach Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels zwecks Viskositätsniedrigung auf ein geeignetes Substrat aufgebracht werden.

Insbesondere wenn die Herstellung des Lacks ohne Lösungsmittel und unter Wasserzugabe im unteren Teil des erfindungsgemäßen Bereichs erfolgte, kann es erforderlich sein, den Lack vor dem Auftragen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel zu verdünnen. Für diesen Zweck besonders geeignet sind Toluol, Essigester, THF, Glycolsäurebutylester, Butoxyethanol, Ethylenglykolmono- und diethylether und Mischungen derselben. Beachtet werden sollte dabei, daß die Verwendung von Lösungsmittel in der Regel die Schweißwasserbeständigkeit (und unter Umständen auch die Abriebbeständigkeit) des resultierenden Überzugs herabsetzt. Wird der Lack trotzdem mit einem Lösungsmittel verdünnt, so liegt das Mengenverhältnis von Lack zu Lösungsmittel vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 2.

Ist eine Aushärtung des Lacks durch Bestrahlung beabsichtigt, so muß dem Lack vor der Auftragung noch ein Photoinitiator zugesetzt werden. Vorzugsweise wird ein Initiator auch zugesetzt, wenn die Aushärtung auf thermischem Weg erfolgen soll. Besonders bevorzugte Katalysatoren für die thermische Aushärtung werden weiter unten näher beschrieben.

Als Photopolymerisationsinitiatoren können z. B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die von der Firma Ciba-Geigy erhältlichen Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ und die unter der Handelsbezeichnung Darocur vertriebenen Produkte der Firma Merck. Besonders bevorzugte UV-Initiatoren sind diejenigen, die eine kationische Polymerisation der Epoxygruppen initiieren können. Als thermische Initiatoren kommen unter anderem organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Die obigen Initiatoren werden dem Lack in üblichen Mengen zugegeben. So kann beispielsweise einem Lack, der 30 bis 50 Gewichtsprozent Feststoff enthält, Initiator in einer Menge von z. B. 0,5 bis 2 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge) zugesetzt werden.

Der gegebenenfalls (und vorzugsweise mit einem Initiator versehene) Lack wird dann auf ein geeignetes Substrat aufgebracht. Für diese Beschichtung können übliche Beschichtungsverfahren Verwendung finden, z. B. Tauchen, Fluten, Ziehen, Gießen, Schleudern, Spritzen oder Aufstreichen. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß das Tauchen und das Ziehen.

Vor der Härtung wird der aufgetragene Lack vorzugsweise (bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur) getrocknet. Bevorzugte Schichtdicken (im gehärteten Zustand) liegen bei 5 bis 20, insbesondere 10 bis 15 µm. Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht darauf beschränkt, nur eine einzige Lackschicht auf dem Substrat aufzubringen, sondern es besteht auch die Möglichkeit, nach dem Auftragen und gegebenenfalls Aushärten einer Schicht weitere Schichten aufzutragen und damit zu Multi-Layer-Strukturen zu gelangen.

Nach der gegebenenfalls vorgenommenen Trocknung kann der auf das Substrat aufgetragene Lack abhängig von der Art bzw. Anwesenheit eines Initiators thermisch oder durch Bestrahlen (z. B. mit einem UV-Strahler, einem Laser usw.) in an sich bekannter Weise gehärtet werden.

Im Falle der thermischen Härtung liegen die Härtungstemperaturen vorzugsweise bei mindestens 70°C, insbesondere mindestens 90°C. Besonders bevorzugte Bereiche sind 95 bis 150°C bzw. 110 bis 140°C. Die Härtungstemperatur im Einzelfall hängt insbesondere von der thermischen Stabilität des zu beschichtenden Substrats ab. Ebenso kann die erforderliche Härtungszeit in Abhängigkeit von den konkreten Härtungsbedingungen in weitem Rahmen variieren, z. B. von unter einer Minute bis zu mehreren Stunden.

Als zu beschichtende Substrate werden erfindungsgemäß Kunststoffe und Metalle besonders bevorzugt, wenngleich sich auch andere Substrate, z. B. aus Glas oder Papier, mit dem erfindungsgemäßen Lack in zufriedenstellender Weise beschichten lassen.

Konkrete Beispiele für die obigen Kunststoffe sind Polyolefine (z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol), gesättigte, ungesättigte, aromatische und aliphatische Polyester (wie z. B. Polymethylmethacrylat und Polyethylenterephthalat), Polyether, Polycarbonate, Polyamide, Polyimide, Polyurethane, kautschukartige Polymere, etc. Bevorzugte Kunststoffe sind Polycarbonate, Poly(meth)acrylate, kautschukähnliche (Co-)Polymere (wie z. B. ABS-Polymere) und Polyethylenterephthalat.

Bevorzugte Metallsubstrate sind solche aus Aluminium oder Kupfer. Aufgrund der hohen Flexibilität der aus dem erfindungsgemäßen Lack hergestellten Überzüge bietet die Beschichtung von Substraten, die in biegsamer Form, z. B. als Filme oder Folien, vorliegen, besonders viele Vorteile.

Um eine ausgezeichnete Haftung des Überzugs auf dem Substrat zu gewährleisten, empfiehlt es sich in der Regel, das Substrat vor der Beschichtung einer Oberflächenbehandlung, z. B. durch Auslaugen, Grundieren mit einem Primer, Coronabehandlung usw., zu unterziehen. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß im Falle von Kunststoffsubstraten eine derartige Oberflächenbehandlung auch weggelassen werden kann und trotzdem eine sehr gute Haftung zwischen Substrat und Überzug erzielt wird.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird bei der oben beschriebenen Herstellung des erfindungsgemäßen Lacks vor, während oder nach der Umsetzung der hydrolysierbaren (Silicium-Verbindung(en) mit Wasser mindestens eine Verbindung zugegeben, die die Hydrolyse zumindest nicht merklich beeinträchtigt (d. h. negativ beeinflusst), sondern sie gegebenenfalls sogar katalysiert und bei

Temperaturen oberhalb von 60°C eine (anionische) Polymerisation der anwesenden Epoxygruppen initiieren kann. Als für diesen Zweck besonders geeignet haben sich tertiäre Amine, insbesondere Dimethylbenzylamin und N-Alkylimidazole, erwiesen. Wie bereits oben erwähnt, können diese Verbindungen auch die Hydrolyse der Siliciumverbindungen der Formel (I) katalysieren, so daß bei Zugabe dieser Verbindungen vor oder während der Umsetzung mit Wasser eine separate Zugabe eines anderen Hydrolysekatalysators entfallen kann. Wird ein tertiäres Amin der obigen Art auch als Ring-Öffnungs- und Polymerisationsinitiator verwendet, so liegt das Molverhältnis von anwesenden (eingesetzten) Epoxygruppen zu tertiärem Amin im erfindungsgemäßen Lack vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,01 bis 1 : 0,3. Ein besonders bevorzugter Bereich ist 1 : 0,05 bis 1 : 0,2, wobei die besten Ergebnisse mit einem Verhältnis von 1 : 0,1 bis 1 : 0,15 erzielt werden.

Die Verwendung von tertiären Aminen, insbesondere N-Alkylimidazolen, als Polymerisationsinitiatoren für die Epoxygruppen führt zu einem gehärteten Überzug mit besonders zufriedenstellenden Eigenschaften hinsichtlich Abriebfestigkeit und Flexibilität, aber auch hinsichtlich Optik, Haftung auf dem Substrat und Schweißwasserstabilität. Eine weitere Verbesserung dieser Eigenschaften kann dadurch erzielt werden, daß man zusätzlich zu dem tertiären Amin mindestens noch ein cyclisches Carbonsäureanhydrid, das unter den Reaktionsbedingungen die Hydrolyse nicht merklich beeinträchtigt und bei Temperaturen über 60°C eine Epoxidringöffnung bewirken kann, verwendet, wobei das Molverhältnis von anwesenden (eingesetzten) Epoxygruppen zu Säureanhydrid vorzugsweise im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 8 : 1 bis 3 : 1, eingestellt wird.

Als konkrete Beispiele für geeignete cyclische Carbonsäureanhydride können genannt werden Hexahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Methyladicanhydrid, HET-Säureanhydrid, Methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonensäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid. Gegebenenfalls können diese Säureanhydride auch Substituenten tragen, wie z. B. im Fall von Dodecyl-Bernsteinsäureanhydrid. Besonders herausragende Ergebnisse werden mit Säureanhydriden erzielt, die siliciumhaltige Substituenten, insbesondere Substituenten der allgemeinen Formel R_3Si -Alkyl, tragen, wie z. B. (3-Triethoxysilylpropyl)-Bernsteinsäureanhydrid.

Die Verwendung eines cyclischen Säureanhydrids in Kombination mit einem tertiären Amin führt z. B. zu einem farblosen Überzug, der hinsichtlich Ritzhärte, UV-Stabilität, Schweißwasserbeständigkeit und Haftung auf dem Substrat weiter verbessert ist.

Mit der vorliegenden Erfindung wird insbesondere ein vergleichsweise einfaches Verfahren zur Herstellung flexibler und zugleich abriebfester Beschichtungen auf Formkörpern zur Verfügung gestellt. Besonders überraschend ist, daß die Hydrolyse in einfachster Form erfolgen kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Überzüge sind von hervorragender Optik, haft- und abriebfest, Schweißwasserstabil und zeigen keine Spannungsrisse. Sie sind in ihrer Flexibilität herkömmlichen Überzügen auf Polysiloxanbasis stark überlegen. Es können beispielsweise dünne Folien mit einer Schicht versehen werden, wie sie in dieser Qualität bislang nur starren Substraten vorbehalten war.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern, ohne aber ihren Umfang zu beschränken.

Beispiel 1

236 g (1 Mol) gamma-Glycidioxypropyltrimethoxysilan wurden mit 27,0 g (1,5 Mol) Wasser (pH 5,5) und 8,21 g (0,1 Mol) N-Methylimidazol 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Lack durch Ziehen auf eine Polyethylenterephthalat-Folie aufgetragen, 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und 90 Minuten bei 130°C gehärtet. Die strukturfreie, farblose, klare und Schweißwasser-stabile Schicht war hochflexibel und wies nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von 1% auf. Der Biegeradius der 13 µm dünnen Schicht betrug 1 mm.

Beispiel 2

Eine Polycarbonatplatte wurde durch Tauchen mit dem gemäß Beispiel 1 hergestellten Lack beschichtet, 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei 130°C 90 Minuten gehärtet. Der resultierende Schweißwasser-stabile Überzug zeigte nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von 1%. Der Gitterschnitt vor und nach dem Tesafilmtest erreichte den Wert 0.

Beispiel 3

236 g (1 Mol) gamma-Glycidioxypropyltrimethoxysilan wurden mit 27,0 g (1,5 Mol) Wasser vom pH 5,5 und 40 g (0,05 Mol) N-Methylimidazol 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 152 g (0,5 Mol) (3-Triethoxysilylpropyl)-Bernsteinsäureanhydrid und einer Rührzeit von 45 Minuten bei Raumtemperatur wurde der Lack mit Butoxyethanol im Mengenverhältnis 1 : 0,5 verdünnt. Der Lack wurde durch Ziehen auf eine Polyethylenterephthalat-Folie aufgetragen, 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und 45 Minuten bei 130°C gehärtet. Der strukturfreie, farblose und klare Überzug war von hervorragender Optik. Er erwies sich als hochflexibel und ergab nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von 1%. Der Biegeradius des 10 µm dicken Überzugs betrug 1 mm.

Beispiel 4

Eine Polycarbonatplatte wurde durch Tauchen mit dem Lack aus Beispiel 3 beschichtet. Daraufhin wurde der Lack 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und 45 Minuten bei 130°C gehärtet. Es resultierte ein

strukturfreier, farbloser und klarer Überzug von hervorragender Optik. Der Überzug war Schwitzwasser-stabil und zeigte nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von 1%. Der Gitterschnitt vor und nach dem Tesafilmtest betrug 0.

Beispiel 5

5

Brillenglas aus CR39 wurde mit der Lackzusammensetzung aus Beispiel 3 mit Hilfe der Beschichtungstechnik und der Härtingsbedingungen von Beispiel 4 abriebfest ausgerüstet. Die strukturfreie, farblose und klare Beschichtung war von hervorragender Optik und Schwitzwasser-beständig. Der Streulichtverlust nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser war sehr gering (1%). Die Haftung zwischen Überzug und Substrat war ebenfalls sehr gut.

10

Beispiel 6

Ein Aluminiumblech wurde durch Tauchen mit der Lackzusammensetzung aus Beispiel 3 beschichtet. Daraufhin wurde der Lack 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und 45 Minuten bei 150°C gehärtet. Der resultierende Überzug erwies sich als haftfest und Schwitzwasser-stabil. Er platzte beim Verformen des Bleches nicht ab.

15

Beispiel 7

20

Bleiglas wurde durch Tauchen mit der Lackzusammensetzung aus Beispiel 3 und unter den Härtingsbedingungen, die in Beispiel 6 beschrieben wurden, beschichtet. Nach der Härtung wurde ein gut haftender, Schwitzwasser-stabiler Überzug von sehr guter Optik erhalten.

25

Beispiel 8

47,3 g (0,2 Mol) gamma-Glycidylxypropyltrimethoxysilan wurden mit 32,9 g (0,2 Mol) Propyltrimethoxysilan, 3,28 g (0,04 Mol) N-Methylimidazol und 10,8 g (0,6 Mol) Wasser (pH 5,5) 16 Stunden gerührt. Der resultierende Lack wurde mit Butoxyethanol im Mengenverhältnis 1 : 0,5 verdünnt und durch Tauchen auf eine Polymethylmethacrylat-Platte aufgebracht. Der Lack wurde 90 Minuten bei 85°C und anschließend 10 Minuten bei 130°C gehärtet. Der strukturfreie, farblose und klare Überzug war Schwitzwasser-stabil und zeigte nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von 2,2%. Der Gitterschnitt vor und nach dem Tesafilmtest betrug 0.

30

Beispiel 9

35

47,3 g (0,2 Mol) gamma-Glycidylxypropyltrimethoxysilan wurden mit 5,40 g (0,3 Mol) Wasser (pH 5,5) 16 Stunden gerührt. Das erhaltene, lagerstabile Vorhydrolysat wurde mit 0,82 g (0,01 Mol) N-Methylimidazol versetzt. Nach zweistündigem Rühren wurden 10,7 g Methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid (Isomerenmischung) zugegeben, worauf 30 Minuten gerührt wurde. Platten aus Polystyrol wurden durch Tauchen mit dem resultierenden Lack beschichtet, der danach bei 70°C gehärtet wurde. Es wurde ein gut haftender, farbloser Überzug erhalten, der abriebbeständig (Streulichtverlust 1%) und Schwitzwasser-stabil war.

40

Beispiel 10

45

236 g (1 Mol) gamma-Glycidylxypropyltrimethoxysilan wurden mit 27,0 g (1,5 Mol) Wasser (pH 5,5) 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene lagerstabile Teilhydrolysat wurde unter Eiskühlung und intensivem Rühren mit einer Mischung aus 32,8 g (0,1 Mol) Zirkontetrapropylat und 8,61 g (0,1 Mol) Methacrylsäure versetzt. Nach 30 Minuten tropfte man zur klaren, leicht gelblichen Lösung 5,4 g (0,3 Mol) Wasser und rührte weitere 60 Minuten bei Raumtemperatur. Daraufhin wurde 1% 1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon, bezogen auf die Gesamtmenge, zugesetzt.

50

Dieser Lack wurde durch Tauchen auf eine mit ausreichend hoher Wechselspannung (Corona) vorbehandelte Poly(diethylenglycol-bis-allylcarbonat)-Platte aufgetragen, 20 Sekunden mit einem UV-Strahler (2000 W) vorvernetzt und 30 Minuten bei 130°C im Umlufttrockenschrank endgehärtet. Es resultierte ein schwitzwasserstabiler (15 Tage Schwitzwassertest bei 40°C), abriebbeständiger (Streulichtverlust nach 100 Zyklen Taber Abraser 0,5%) und sehr gut haftender Überzug (Gitterschnitt vor und nach Tesafilmtest 0).

55

Beispiel 11

Je 1 Mol gamma-Glycidylxypropyltrimethoxysilan wurde mit 1,5, 2,0, 2,5 bzw. 3,0 Mol Wasser (pH 5,5) versetzt und 16 Stunden gerührt. Nach Zusatz von 0,1 Mol N-Methylimidazol und weiterem dreistündigen Rühren waren die zähflüssigen, klaren und farblosen Lacke gebrauchsfertig und konnten durch Tauchen oder Ziehen auf Substrate aufgetragen werden.

60

Polycarbonat-Scheiben (10 x 10 x 0,15 cm) wurden mit wäßriger Seifenlauge entfettet, 10 Minuten bei 130°C getrocknet, mit Druckluft staubfrei geblasen und durch Tauchen jeweils einmal mit den wie oben erhaltenen Lacken beschichtet. In einer zweiten Versuchsreihe wurden die in gleicher Weise vorbehandelten Substrate einer Oberflächenaktivierung durch Anlegen einer ausreichend hohen Wechselspannung (Corona-Verfahren) unterzogen.

65

Die mit einer dünnen, farblosen und klaren Schicht überzogenen Substrate wiesen geringe Oberflächenstrukturen auf, die nach zehnminütigem Vortrocknen bei Raumtemperatur allmählich verschwanden. Die Aushärtung erfolgte 3 Stunden lang bei 130°C in einem Umlufttrockenschrank. Vergleiche zwischen Corona-behandelten und unbehandelten Proben zeigten eine leicht verbesserte Haftung und Schweißwasserstabilität, wenn die Oberfläche vor der Beschichtung aktiviert worden war. Der Streulichtverlust nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser lag bei allen gehärteten Lacken um 1% und der Gitterschnitt zwischen 0 und 1. Die Schichtdicken betrugen durchschnittlich 10 µm.

Wenn der Lack erst einen Tag nach seiner Herstellung aufgetragen und gehärtet wurde, wurde eine verminderte Schweißwasserstabilität des resultierenden Überzugs beobachtet.

Beispiel 12

Staubfrei geblasene Polyethylenterephthalat-Folien wurden durch Filmziehen (15 µm) mit den in Beispiel 11 beschriebenen Lacken beschichtet, die 10 Minuten vorgetrocknet und dann 3 Stunden bei 130°C gehärtet wurden. Die strukturfreien, farblosen und klaren Überzüge waren hochflexibel und wiesen nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von nur 0,8% auf. Die Haftung aller Lacke war sehr gut (Gitterschnitt 0). Die Schichtdicke nahm mit Zunahme des Wassergehalts von 17 µm auf 13 µm ab. Mit wachsendem Wasseranteil im Lack kam es nach 15 Tagen Schweißwassertest zur Ausbildung feiner Haarrisse. Für die Polyethylenterephthalat-Folienbeschichtung war daher der praktisch wasserfreie Lack (1,5 Mol H₂O) am besten geeignet.

Beispiel 13

Eine Aluminiumfolie wurde mit einem toluolhaltigen, wasserfreien Lack, der unter Verwendung von 1 Mol gamma-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 1,5 Mol Wasser und 0,1 Mol N-Methylimidazol hergestellt wurde, beschichtet. Nach der Härtung zeigte der Überzug eine ausgezeichnete Haftung und eine hohe mechanische Beanspruchbarkeit und platzte z. B. selbst beim Zerkrümmen der Folie nicht ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Lacks auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere hydrolysierbare Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus hydrolysierbaren Gruppen, Hydroxygruppen und nicht-hydrolysierbaren Gruppen, wobei mindestens einige der anwesenden nicht-hydrolysierbaren Gruppen einen Epoxidring aufweisen und das Molverhältnis von anwesenden hydrolysierbaren Gruppen zu anwesenden Epoxygruppen 6 : 1 bis 0,5 : 1 beträgt;

und/oder entsprechende durch hydrolytische Kondensation gebildete Oligomere bei einer Temperatur von höchstens 50°C mit Wasser umgesetzt, wobei ein Molverhältnis von Wasser zu anwesenden hydrolysierbaren Gruppen von 1 : 1 bis 0,4 : 1 gewählt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbaren Gruppen ausgewählt werden aus Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy und Alkylcarbonyl, insbesondere Alkoxy.

3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-hydrolysierbaren Gruppen ausgewählt werden aus Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und Arylresten, wobei einige dieser Reste zusätzlich einen Epoxidring aufweisen, vorzugsweise in Form eines Glycidyl(oxy)-Substituenten.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ein Glycidyloxyalkyltrialkoxysilan, vorzugsweise gamma-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, umfassen.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von hydrolysierbaren Gruppen zu Epoxygruppen 4,5 : 1 bis 1,5 : 1, insbesondere 3,5 : 1 bis 2,5 : 1, beträgt.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Wasser zu hydrolysierbaren Gruppen 0,7 : 1 bis 0,45 : 1, insbesondere 0,6 : 1 bis 0,5 : 1, beträgt.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Wasser in Anwesenheit eines sauren oder basischen Katalysators, der unter den Reaktionsbedingungen praktisch keine Epoxidringöffnung bewirkt, durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt wird aus Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere HCl, organischen Carbonsäuren, insbesondere Ameisensäure und Essigsäure, anorganischen Basen und tertiären Aminen, insbesondere N-Alkylimidazolen.

9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der Umsetzung mit Wasser mindestens eine Verbindung zugibt, die die Hydrolyse zumindest nicht merklich beeinträchtigt und bei Temperaturen oberhalb von 60°C oder unter Strahlungseinwirkung eine Polymerisation der anwesenden Epoxygruppen initiieren kann.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ausgewählt wird aus tertiären Aminen, vorzugsweise Benzyldimethylamin und N-Alkylimidazolen, insbesondere N-Methylimidazol.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Amin in solchen Mengen eingesetzt wird, daß das Molverhältnis von eingesetzten Epoxygruppen zu tertiärem Amin 1 : 0,01 bis 1 : 0,3,

vorzugsweise 1 : 0,05 bis 1 : 0,2 und insbesondere 1 : 0,1 bis 1 : 0,15, beträgt.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der Umsetzung mit Wasser zusätzlich mindestens ein cyclisches Carbonsäureanhydrid, das unter den Reaktionsbedingungen die Hydrolyse nicht merklich beeinträchtigt und bei Temperaturen über 60°C eine Epoxidringöffnung bewirken kann, zusetzt, wobei das Molverhältnis von eingesetzten Epoxygruppen zu Säureanhydrid vorzugsweise im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 8 : 1 bis 3 : 1, eingestellt wird.

13. Lack, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeines der Ansprüche 1 bis 12.

14. Verfahren zum Beschichten von Substraten mit einem flexiblen und abriebbeständigen Überzug, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Substrat einen Lack gemäß Anspruch 13 aufbringt und anschließend, gegebenenfalls nach Zugabe eines geeigneten Katalysators, eine thermische oder Strahlungshärtung durchführt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack vor dem Auftragen mit einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus Toluol, Essigester, Tetrahydrofuran, Glykolsäurebutylester, Butoxyethanol, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldiethylether und Mischungen derselben, auf eine geeignete Viskosität eingestellt wird.

16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack vor der Härtung vorzugsweise bei Raumtemperatur getrocknet wird.

17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung thermisch bei Temperaturen von mindestens 70°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 95 bis 150°C und insbesondere 110 bis 140°C, erfolgt.

18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ausgewählt wird aus Kunststoffen, insbesondere Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, kautschukähnlichen Polymeren und Polyethylenterephthalat, und Metallen, insbesondere Aluminium und Kupfer.

— Leerseite —